

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-249820

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number : 06-038159

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.03.1994

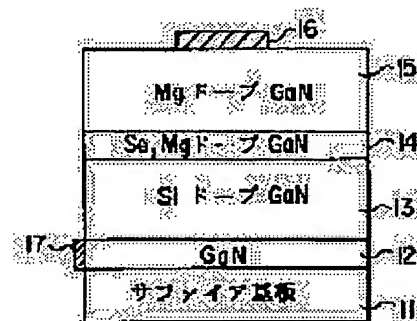
(72)Inventor : OBA YASUO  
HATANO GOKOU

## (54) SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a high-efficiency light-emitting center inside a light-emitting layer at high density and to realize a high-brightness and short-wavelength light-emitting operation by a method wherein the light-emitting layer which uses a GaN-based material and whose composition is specific is doped with a specific element.

**CONSTITUTION:** In a semiconductor light-emitting element, a double heterojunction structure in which a light-emitting layer 14 composed of  $GaxAlyIn_{1-x-y}N$  (where  $0 \leq x \leq 1$  and  $0 \leq y < 1$ ) is sandwiched between, and held by, a first-conductivity-type clad layer 13 and a second-conductivity-type clad layer 15 is formed on a substrate 11. In the semiconductor light-emitting element, the light-emitting layer 14 is doped with at least one kind of element selected from a group composed of P, As, Sb and B, and an isoelectronic trap which is formed of the doped element is used as the light-emitting center. Thereby, when N atoms in GaN are replaced by As atoms, holes are restrained in a narrow range at about an atomic distance due to the large difference in an electron affinity between the N atoms and the As atoms, the overlap of the wave function of electrons and the holes is small even at a high concentration, and a drop in light-emitting efficiency is suppressed. As a result, the high brightness of the semiconductor light-emitting element can be achieved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]



of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-249820

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 26 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-38159

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 9 日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 大場 康夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 波多野 吾紅

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

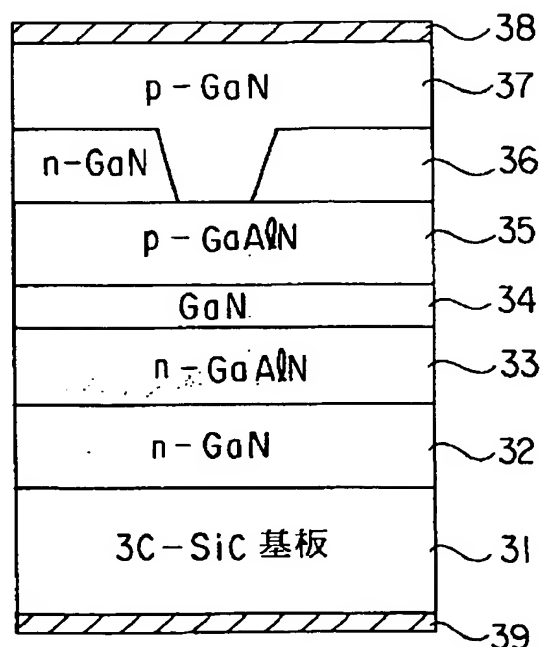
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 GaN系材料を用いた発光層に高効率の発光センターを高密度に形成することができ、高輝度短波長を実現し得る半導体レーザを提供すること。

【構成】 3C-SiC基板 31上に、n-GaNバッファ層 32を介して、n-GaAlNクラッド層 33、GaN発光層 34及びp-GaAlNクラッド層 35からなるダブルヘテロ接合構造を形成し、その上にn-GaN電流阻止層 36及びp-GaNコンタクト層 37を形成した半導体レーザにおいて、発光層 34中にAsを添加し、この添加したAs元素が形成する等電子トラップを発光中心としたことを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、 $Ga, Al, In_{1-x-y}, N$  ( $0 < x \leq 1, 0 \leq y < 1$ ) からなる発光層が第1導電型及び第2導電型のクラッド層で挟持されてなるダブルヘテロ接合構造を形成した半導体発光素子において、前記発光層中にP, As, Sb, Bi及びBからなる群より選ばれた少なくとも1種が添加され、該添加された元素が形成する等電子トラップを発光中心としたことを特徴とする半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化合物半導体材料を用いた半導体発光素子に係わり、特にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>系材料を用いた半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】窒素を含むIII-V族化合物半導体の一つであるGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>は、バンドギャップが3.4eVと大きく、また直接遷移型であり、短波長青色発光素子用材料として期待されている。Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>系材料を用いた半導体発光素子では通常、発光層はZn, Mg等のII族のアクセプタ不純物が添加されたp型層であり、不純物を作る深い準位（発光センター）からの発光を利用している。

【0003】この種の半導体発光素子において、輝度飽和を抑制して高輝度化をはかるには発光層の発光センターの数を増加させることが必要であるが、発光センターを増加させるために発光層に高濃度に不純物を添加すると、アクセプタに束縛された電子の波動関数同士が重なり合い発光効率が急激に低下する。さらに、ドナー不純物との間の遷移による発光を利用する場合には比較的高濃度ドーピングが可能であるが、これは発光に電子の空間的移動を伴うため低効率である。

【0004】これらの問題は、緑青色の半導体レーザを実現しようとする場合に特に大きな問題となり、これまでGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>系材料を用いた半導体レーザの動作例は報告されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>系材料を用いた半導体発光素子においては、発光センターを増加させるために発光層に高濃度に不純物を添加すると、アクセプタに束縛された電子の波動関数同士が重なり合い発光効率が急激に低下し、またドナー不純物との間の遷移による発光を利用しても発光に電子の空間的移動を伴うため低発光効率である、という問題があった。

【0006】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>系材料を用いた発光層に高効率の発光センターを高密度に形成することができ、高輝度短波長発光を実現し得る半導体発光素子を提供することにある。

【0007】

2

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。即ち本発明は、基板上に、 $Ga, Al, In_{1-x-y}, N$  ( $0 < x \leq 1, 0 \leq y < 1$ ) からなる発光層が第1導電型及び第2導電型のクラッド層で挟持されてなるダブルヘテロ接合構造を形成した半導体発光素子において、発光層中にP, As, Sb, Bi及びBからなる群より選ばれた少なくとも1種が添加され、該添加された元素が形成する等電子トラップを発光中心としたことを特徴とする。

10 【0008】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

(1) 基板上に、 $Ga, Al, In_{1-x-y}, N$ 層 ( $0 < s \leq 1, 0 < t \leq 1$ ) からなる第1導電型のクラッド層、 $Ga, Al, In_{1-x-y}, N$ 層 ( $0 < x \leq 1, 0 \leq y < 1, y < t$ ) からなる発光層及び $Ga, Al, In_{1-x-y}, N$ からなる第2導電型のクラッド層で構成されるダブルヘテロ接合構造を形成した半導体発光素子において、発光層中にP, As, Sb, Bi又はBが添加され、該添加された元素が形成する等電子トラップを発光中心としたこと。

(2) 基板として、サファイア基板又はSiC基板を用いること。

(3) n型クラッド層はSiドーピングのGa<sub>0.9</sub>N、p型クラッド層はMgドーピングのGa<sub>0.9</sub>N、発光層はAsドーピングのGa<sub>0.9</sub>Nであること。

(4) p型及びn型のクラッド層はGaAlN、発光層はGa<sub>0.9</sub>Nであること。

(5) p型及びn型のクラッド層はInGaAlN、発光層はInGa<sub>0.9</sub>Nであること。

20 (6) 発光層中に添加されたP, As, Sb, Bi又はBの濃度を、 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に設定すること。

【0009】

【作用】発光層（活性層）中に $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上高濃度のアクセプタやドナーを添加した時の発光効率低下の最大の理由は、束縛された電子・正孔の波動関数同士の重なり合いによりエネルギーが散逸することが原因であり、これを防ぐためには束縛状態の波動関数の広がり

30 【0010】本発明者らの研究によれば、Ga<sub>0.9</sub>N中のN原子をこれと同じ価数を持つP, As, Sb, Biで置き換えることにより、N原子とこれらの原子との電子親和力の大きな差により正孔が原子間距離程度の極めて狭い範囲に束縛されるので、高濃度においても電子、正孔の波動関数の重なりが少なく発光効率の低下が飛躍的に抑えられることが判明した。このような現象は、Ga<sub>0.9</sub>Nに限らずGaAlN, GaAlIn, AlGaInNに關しても同様に期待できる。

50 【0011】従って本発明のように、発光層にP, As, Sb, Biを添加し、これらの原子が形成する等電子

子トラップを発光センターとすれば、高効率の発光センターを高密度に形成でき、ダブルヘテロ接合を形成した場合に特に有効である。何となれば、ダブルヘテロ接合ではホモ接合に比して高い濃度で正孔や電子が注入されるため、より高濃度の発光センターを形成する必要があるからである。

【0012】また、この方法によれば、輝度飽和が抑止できるだけでなく、クーロン力で相互作用する第3の粒子が存在しないので、発光効率も大幅に向上する。発光波長はN原子を置換する不純物原子の原子番号と濃度の増加と共に長波長化する。さらに、GaInN, GaAlN, AlGaInN等の混晶に添加することにより、発光波長をさらに変化させることができる。

【0013】但しこの方法においても、不純物の添加量が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を越える高濃度では発光効率が低下するので、この手法をより有効にするには発光層中の発光中心の濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望ましい。このような働きをする原子としては他にBがあり、この場合にはGa原子と置換されたBが電子を束縛し発光中心として働く。このようにして本発明によれば、GaN等の窒素を含むIII-V族化合物半導体を用いた半導体発光素子の大幅な高輝度化が可能となる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

(実施例1) 図1は、本発明の第1の実施例に係わる青色LEDの素子構造を示す断面図である。ここでは、サファイア基板11上に厚さ50nmのGaNバッファ層12を介して、n型のGaNクラッド層13 (Siドーブ:  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 厚さ1 $\mu\text{m}$ )、Asをドーブした厚さ0.5 $\mu\text{m}$ のGaN発光層14、p型のGaNクラッド層15 (Mgドーブ:  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 厚さ1 $\mu\text{m}$ ) が順次積層されてダブルヘテロ接合構造を形成している。そして、クラッド層15上の一部にはp側電極16が形成され、バッファ層12の側面にはn側電極17が形成されている。

【0015】発光層14中のAsの濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。発光中心としてはAsの他に、P, Sb, Bi, B等が使用できるが、結晶成長の容易さと溶解度の点から、青色用としてはP又はAsが優れている。Bはさらに高濃度添加が可能である。

【0016】このような構成であれば、発光層14であるGaNにAsを添加することにより、GaN中のN原子をこれと同じ価数を持つAsで置き換えることになり、N原子とAs原子との電子親和力の大きな差により正孔が原子間距離程度の極めて狭い範囲に束縛され、高濃度においても電子、正孔の波動関数の重なりが少なく、発光効率の低下が飛躍的に抑えられる。このため、従来にない高輝度化が達成できる。

【0017】図2は、本実施例素子の製造に使用した成長装置を示す概略構成図である。図中21は石英製の反応管であり、この反応管21内にはガス導入口22から原料混合ガスが導入される。そして、反応管21内のガスはガス排気口23から排気されるものとなっている。

【0018】反応管21内には、カーボン製のサセプタ24が配置されており、試料基板27はこのサセプタ24上に載置される。また、サセプタ24は高周波コイル25により誘導加熱されるものとなっている。なお、基板27の温度は図示の熱電対26によって測定され、別の装置により制御される。

【0019】次に、図2の装置を用いたLEDの製造方法について説明する。まず、試料基板27 (サファイア基板11) をサセプタ24上に載置する。ガス導入口22から高純度水素を毎分1l導入し、反応管21内の大気を置換する。次いで、ガス排気口23をロータリーポンプに接続し、反応管21内を減圧し、内部の圧力を20~300Torrの範囲に設定する。

【0020】次いで、基板温度を450~900℃に低下させた後、H<sub>2</sub> ガスをNH<sub>3</sub> ガス、N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> ガス或いはNを含む有機化合物、例えば(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N<sub>2</sub> H<sub>2</sub> に切り替えると共に、有機金属Ga化合物、例えばGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、或いはGa(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を導入して成長を行う。同時に必要に応じて有機金属Al化合物、例えばAl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、或いはAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、有機金属In化合物、例えばIn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、或いはIn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を導入してAl, Inの添加を行う。

【0021】ドーピングを行う場合にはドーピング用原料も同時に導入する。ドーピング用原料としてはSi用としてSi水素化物、例えばSiH<sub>4</sub>、或いは有機金属Si化合物、例えばSi(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Mg用として有機金属Mg化合物、例えば(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Mg, (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> Mg, Zn用として有機金属Zn化合物、例えばZn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Cd用として有機金属Cd化合物、例えばCd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、等を使用する。

(実施例2) 図3は、本発明の第2の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図である。ここでは、3C (立方晶) - SiC基板31上にn-GaNバッファ層32が形成され、その上にn-AlGaInクラッド層33、Asを添加したGaN発光層34、及びp-AlGaInクラッド層35からなるダブルヘテロ接合構造が形成されている。ダブルヘテロ接合構造のクラッド層35上にはストライプ状開口を有するn-GaN電流阻止層36が形成され、その上にp-GaNコンタクト層37が形成されている。そして、コンタクト層37上にはp側電極38が形成され、基板31の下面にはn側電極39が形成されている。

【0022】このような構成であれば、発光層34であるGaNにAsを添加することにより、GaN中のN原

子をこれと同じ価数を持つAsで置き換えることになり、N原子とAs原子との電子親和力の大きな差により正孔が原子間距離程度の極めて狭い範囲に束縛され、高濃度においても電子、正孔の波動関数の重なりが少なく、発光効率の低下が飛躍的に抑えられる。このため、従来にない高輝度化が達成できる。

【実施例3】図4は、本発明の第3の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図である。この実施例は、発光層として混晶を使用したものであり、基本的な構成は第2の実施例と同様である。

【0023】即ち、3C-SiC基板41上にn-GaNバッファ層42、n-InGaAlNクラッド層43、Asを添加したInGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>発光層44、p-InGaAlNクラッド層45が形成され、その上にn-InGaAlN電流阻止層46、p-InGaAlNコンタクト層47が形成されている。図中の48、49はいずれも電極である。

【0024】このような構成であっても、第2の実施例と同様の効果が得られるのは勿論である。

【実施例4】図5は、本発明の第4の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図である。この実施例も、発光層として混晶を使用したものであり、基本的な構成は第2の実施例と同様である。

【0025】即ち、3C-SiC基板51上にn-InGaAlNバッファ層52、n-InGaAlNクラッド層53、Asを添加したInGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>発光層54、p-InGaAlNクラッド層55が形成され、その上にn-InGaAlN電流阻止層56、p-InGaAlNコンタクト層57が形成されている。図中の58、59はいずれも電極である。

【0026】このような構成であっても、第2の実施例と同様の効果が得られるのは勿論である。なお、本発明は上述した各実施例に限定されるものではない。例えば実施例では、発光層に添加する元素としてAsを用いたが、原理的にはN原子と同じ価数を持つ原子であればよく、V族元素としてのP、Sb、Biを用いることもできる。また、GaNのNではなくGaと置換する元素として、Gaと同じ価数を持つIII族元素のBを用いることもできる。

【0027】また、素子構造は実施例で説明したものに  
40 限るものではなく、GaN系材料を用いたダブルヘテロ接合構造を有するものに適用可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

【0028】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、発光層であるGaInAlN層中に高発光効率の発光中心を高密度で形成することができ、高輝度短波長発光素子及び緑青色半導体レーザの実現が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例に係わるLEDの素子構造を示す断面図。

10 【図2】第1の実施例素子の製造に使用した成長装置を示す概略構成図。

【図3】第2の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図。

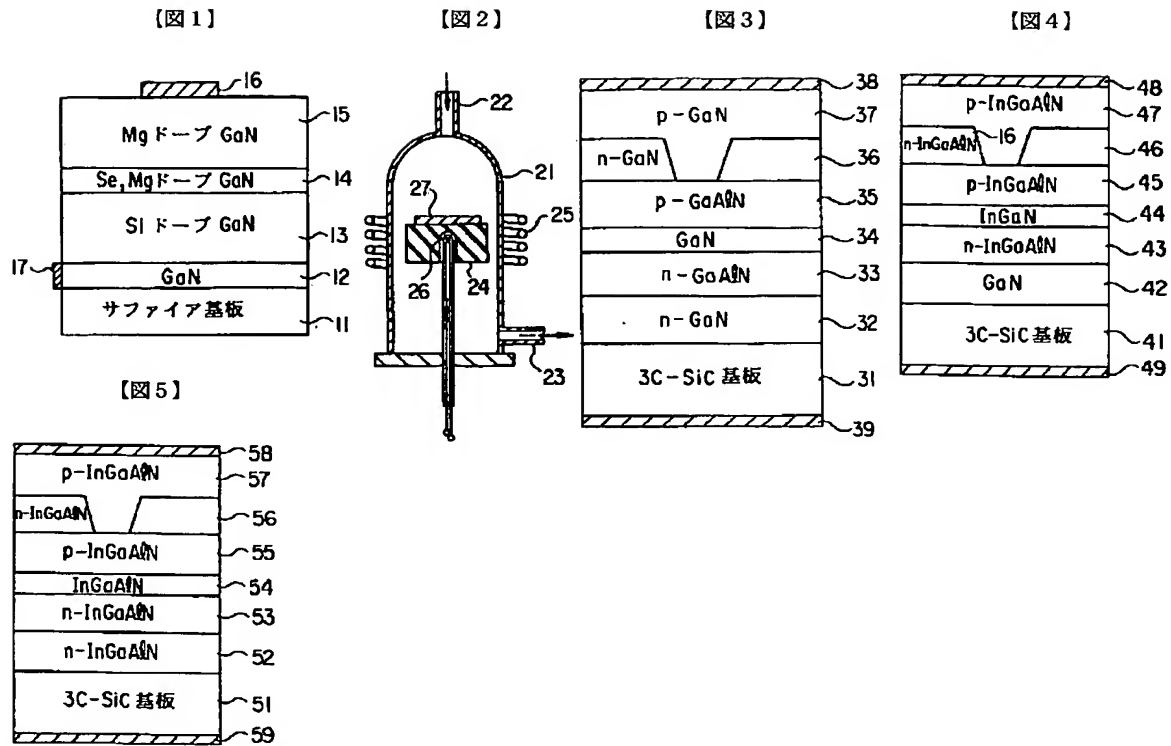
【図4】第3の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図。

【図5】第4の実施例に係わる半導体レーザの素子構造を示す断面図。

【符号の説明】

- 11…サファイア基板
- 12, 32, 42…n-GaNバッファ層
- 13…n-GaNクラッド層
- 14, 34…GaN発光層（活性層）
- 15…p-GaNクラッド層
- 16, 17, 38, 39, 48, 49, 58, 59…電極
- 21…反応管
- 22…ガス導入口
- 23…ガス排気口
- 24…サセプタ
- 25…高周波コイル
- 26…熱電対
- 27…試料基板
- 31, 41, 51…3C-SiC基板
- 33…n-GaAlNクラッド層
- 35…p-GaAlNクラッド層
- 36…n-GaN電流阻止層
- 37…p-GaNコンタクト層
- 43, 53…n-InGaAlNクラッド層
- 44…InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>発光層
- 45, 55…p-InGaAlNクラッド層
- 46, 56…n-InGaAlN電流阻止層
- 47, 57…p-InGaAlNコンタクト層
- 52…n-InGaAlNバッファ層
- 45…InGaAlN発光層





THIS PAGE BLANK (USPTO)